

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012078
(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl. H01M 10/40

(21)Application number : 10-170926 (71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 18.06.1998 (72)Inventor : IGAWA YASUJI SHIGA TORU

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery superior in cycle characteristic and also low-temperature characteristic by making a solvent suitable for a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with a negative electrode containing a carbonic material as active material, a positive electrode containing a lithium metal composite oxide as active material, and a nonaqueous electrolyte obtained by dissolving a lithium salt to an organic solvent as electrolyte. In this case, the organic solvent contains sulforane and ethylmethyl carbonate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-12078

(P2000-12078A)

(43)公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テマコト^{*}(参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平10-170926

(22)出願日 平成10年6月18日 (1998.6.18)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 井川 泰爾

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 志賀 亨

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL06 AM01 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 非水電解液に用いる溶媒を適切なものとすることにより、サイクル特性に優れ、かつ低温特性にも優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 炭素材料を活物質とする負極と、リチウム金属複合酸化物を活物質とする正極と、リチウム塩を電解質として有機溶媒に溶解させた非水電解液とを有する非水電解液二次電池であって、前記有機溶媒は、スルホランとエチルメチルカーボートとを含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素材料を活物質とする負極と、リチウム金属複合酸化物を活物質とする正極と、リチウム塩を電解質として有機溶媒に溶解させた非水電解液とを有する非水電解液二次電池であって、前記有機溶媒は、スルホランとエチルメチルカーボートとを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンの吸蔵・放出を利用した非水電解液二次電池、特にサイクル特性、低温特性に優れた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオンの吸蔵・放出を利用した非水電解液二次電池は、高電圧でエネルギー密度が高いことから、パソコン、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では実用化が進み、広く一般に普及するに至っている。この非水電解液二次電池に用いられる電解液には、高電気伝導率であること、電極に対する化学的、電気化学的安定性が高いこと、安全性が高いこと等が要求され、特に高電気伝導率であることにについては、電池の基本性能に関わることから、電解液を採択する場合に優先的に考慮される。

【0003】非水電解液は、電解質としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものであり、電解液の電気伝導率は、リチウム塩がイオン解離してできる自由イオンの量と、これらのイオンの移動速度によって決定される。のことから、非水電解液に用いられる有機溶媒は、高誘電率であってかつ低粘性であることが望ましい。ところが、1種類の溶媒では、この2条件を満たすことは難しく、通常、非水電解液には、高誘電率の溶媒と低粘性の溶媒とを混合した混合溶媒を用いている。

【0004】非水電解液二次電池は、開発の当初、負極に金属リチウムを利用し、電解液の高誘電率溶媒としてプロピレンカーボネート（P C）を用いたものとなっていた。ところが金属リチウムを負極に用いた二次電池は、充放電を繰り返すに従い金属リチウム表面にデンドライトが析出するという現象により、電池の充放電サイクル特性が極めて劣悪であるという問題を抱えていた。この問題を解決すべく負極に炭素材料を負極活物質に用いた二次電池が開発されるに至った。

【0005】しかし、負極活物質に炭素材料を用いた場合、今度は、P Cを電解液の高誘電率溶媒として用いることが難しいという問題が持ち上がった。これは、負極におけるリチウムイオンへの電子の受け渡しに伴い、電解液の分解が生じやすく、電解液と負極とが劣化してしまうためである。そこで、高誘電率溶媒として、P Cに代えてエチレンカーボネート（E C）等の環状炭酸エステル等を用いた非水電解液電池が開発され、現在において

はこれが主流となっている。

【0006】ところが、E Cは凝固点が37℃であって、P Cが-49℃であるのと比較して高く、低粘性溶媒として低凝固点のもの（例えばジエチルカーボネート（D E C）：凝固点-45℃）を過剰に加えて混合溶媒とした場合であっても、-30℃付近で、E Cが析出したり電解液が凝固するため、二次電池の充放電が難しくなるという問題を内包している。つまり、現在の主流となっている非水電解液二次電池は、良好なサイクル特性を得るために、低温特性をある程度犠牲にした格好のものとなっている。

【0007】近年、資源問題、環境問題から、自動車の分野においても電気自動車への期待が高まっている。そしてこの電気自動車の動力源となる電池にも、リチウムイオンの吸蔵放出を利用した非水電解質電池を採用しようという試みがなされている。電気自動車用の二次電池には、情報関連機器、通信機器に使用される場合に要求される、高エネルギー密度であることおよびサイクル特性が良好であるといった要件に加え、急速充放電特性に優れる、-30℃～-40℃の低温下でも安定した充放電が行えるといった特性が要求される。しかし、上述したように、現状主流となっている電解液にE C等環状炭酸エステル系溶媒を使用した電池では、特に要求される低温特性を満たすことは不可能であった。

【0008】現在の主流である環状炭酸エステルに替わる電解液溶媒としては、スルホラン（S L）がよく知られている。このS Lは、凝固点が28℃と、E Cよりも低く、またE Cよりも電気化学安定性に優れており、低温特性、サイクル特性の面で期待が持てる。ただし、E Cと同じく室温において固体であるため、やはり凝固点の低い低粘性溶媒と混合して用いることが前提となる。

【0009】S Lと低凝固点の低粘性溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いた非水電解液二次電池としては、低温特性の改善を目的としたものではないが、例えば、特許第2712428号公報に示されているようなものがある。この二次電池は、金属リチウムを負極として用い、S Lを高誘電率溶媒として、ジメチルカーボネート（D M C）またはジエチルカーボネート（D E C）を低粘性溶媒として用いた二次電池である。しかし、この上記公報に示されている混合溶媒を用いた非水電解液二次電池では以下の欠点がある。

【0010】S LとD M Cとの混合溶媒を用いた二次電池では、常温域での充放電効率、サイクル特性に優れるものの、D M Cの凝固点が2℃であるため、-20℃以下では、電解液が凝固してしまい充放電不能の状態に陥る。これに対して、S LとD E Cとの混合溶媒を用いた二次電池では、D E Cの凝固点が-40℃と比較的低いものの、放電容量が小さく、また、D E Cが分解しやすくサイクル特性が悪いという欠点である。

【0011】以上、リチウムイオンの吸蔵・放出を利用

した非水電解液二次電池の構成の変遷、電解液に用いられる様々な種類の有機溶媒について述べてきた。結論を述べれば、上記のいずれの溶媒を用いた電解液も満足できる性能を有するものではなく、従来においては、化学的、電気化学的に安定で、かつ、サイクル特性および低温特性、特に-30℃～-40℃という環境下での充放電性能が両立するような非水電解液二次電池は存在しなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、非水電解液に用いる溶媒を適切なものとすることにより、サイクル特性に優れ、かつ低温特性にも優れた非水電解液二次電池を提供することを課題としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、高誘電率溶媒としてのスルホランの優位性を活かしつつ、これに混合する低粘性溶媒の探索を行い以下の発明に想到するに至った。本発明は、炭素材料を活物質とする負極と、リチウム金属複合酸化物を活物質とする正極と、リチウム塩を電解質として有機溶媒に溶解させた非水電解液とを有する非水電解液二次電池であって、前記有機溶媒が、スルホランとエチルメチルカーボートとを含むことを特徴とするものである。

【0014】つまり本発明では、高誘電率溶媒であるスルホランに、低粘性溶媒であって凝固点が低くかつ化学的にも安定したエチルメチルカーボネートを混合させて混合溶媒とし、この混合溶媒に電解質として支持塩であるリチウム塩を溶解させた電解液とすることで、-30℃～-40℃でも凍結することのない電解液を得ることを可能にしている。そして本発明は、この電解液を用いて非水電解液二次電池を構成させることにより、サイクル特性、低温特性に優れた二次電池を得ようとするものである。

【0015】本発明の特徴をなす有機溶媒には、スルホラン(SL)とエチルメチルカーボネート(EMC)の混合溶媒を用いる。SLおよびEMCの分子構造式を以下に示す。

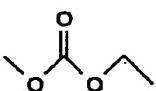
【0016】

【化1】

SLの分子構造式



EMCの分子構造式



【0017】SLは、高誘電率溶媒として上記リチウム

塩を解離させる働きを担い、EMCは、鎖状炭酸エステルの一種で、低粘性溶媒として解離したイオンの素早い移動を担保している。このためこの混合溶媒を用いた電解液は電気伝導性に優れたものとなっている。また、両者とも、化学的、電気化学的に安定な物質であるため、この混合溶媒は繰り返しの放電によっても劣化しにくいものとなっている。

【0018】SLの凝固点は28℃と、環状炭酸エステルであるエチレンカーボネートと比較して低く、またEMCの凝固点も-55℃と、他の鎖状炭酸エステルであるジメチルカーボネート等と比較して低いものとなっている。したがってこの混合溶媒を用いた電解液は、-30℃～-40℃の低温下でも凍結しないものとなっている。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施形態について説明する。リチウムイオンの吸蔵・放出を利用した非水電解液二次電池は、一般に、負極、正極、セパレータ、および非水電解液とから構成されることから、本発明の実施形態もこの構成にしたがって説明するものとする。

【0020】負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にしたものと、金属箔集電体の表面に塗布乾燥して形成する。本実施形態では、負極活物質として、黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の炭素物質の粉状体を用いる。結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、これら活物質および結着剤を分散させる溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。また、これらの材料に代えて、負極結着剤としてメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のグループから選ばれる1種又は2種以上のセルロースエーテル系物質とスチレンブタジエンゴムラテックス、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックス等の合成ゴム系ラテックス型接着剤との複合バインダを用い、溶剤として水を用いることができる。そして負極集電体としては、銅箔等を用いることができる。

【0021】正極は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極活物質に導電材および結着剤を混合し、負極同様、適当な溶剤を加えてペースト状としたものを、金属箔製の集電体表面に塗布乾燥して形成する。本実施形態では、正極活物質にはLiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄等のリチウム金属複合酸化物粉状体の1種以上を用いる。導電材は、正極活物質層の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。正極結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポ

リエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。そして正極集電体には、アルミニウム箔等を用いることができる。

【0022】正極と負極の間に挿入されるセパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。本実施形態における非水電解液は、電解質としての支持塩であるリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものである。リチウム塩は溶媒に溶解することによって解離し、リチウムイオンとなって電解液中に存在する。使用できるリチウム塩としては、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂等が挙げられる。これらのリチウム塩は、それぞれ単独で用いてもよく、また、これらのもののうち2種以上のものを併用することもできる。

【0023】本実施形態において、有機溶媒として用いるSLとEMCとの混合比は、得ようとする二次電池の性能に応じ、種々の値とすることができます。しかし、SLの高誘電率溶媒としての機能およびEMCの低粘性溶媒としての機能を考慮すれば、その混合比の範囲は限られ、体積比において、SLを1とすれば、EMCを0.5～1.5の範囲で混合させることができます。

【0024】なお、本実施形態の二次電池の電解液では、必要に応じ、上記混合溶媒に第3の溶媒を添加するものであっても構わない。この第3溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルスルホラン等が挙げられる。また第3溶媒は、これらの混合溶媒であっても構わない。

【0025】以上のものから構成される本実施形態の非水電解液二次電池であるが、その形状はコイン型、積層型、円筒型等の種々のものとすることができます。いずれの形状を探る場合であっても、正極および負極にセパレータを挿入させ電極体とし、正極および負極から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間をそれぞれ導通させるようにして、この電極体を上記非水電解液とともに電池ケースに密閉することによって、電池が完成させられる。

【0026】

【実施例】上記実施形態に基づき、実施例として、スルホラン(SL)とエチルメチルカーボネート(EMC)の混合溶媒にリチウム塩を溶解させて非水電解液を作製した。また従来の混合溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液を、比較例として作製した。そしてこの実施例および比較例の電解液の低温下における状態を観察し、電解液の低温特性を評価した。さらに、この中から低温特性の良好な電解液を用いて実際にコイン型の二次電池を構成させ、電池のサイクル特性について評価した。各実施例、比較例、およびこれらの電解液を用いた二次電池の低温特性およびサイクル特性の評価を以下に示す。

【0027】〈実施例〉まず、SLとEMCとを体積比1:1に混合させた混合溶媒を作製した。この混合溶媒に、電解質となる支持塩としてLiBF₄またはLiPF₆を溶解させ電解質濃度が1mol/lとなるように調整して電解液とした。LiBF₄を単独で溶解させた電解液を実施例1とし、LiPF₆を単独で溶解させた電解液を実施例2とし、LiBF₄とLiPF₆とをモル比で1:1に混合させたものを溶解させた電解液を実施例3とした。

【0028】〈比較例〉電解質となる支持塩にLiBF₄を用い、これを従来の混合溶媒に溶解させた電解液である。電解質濃度は、実施例のものと同様、1mol/lとなるように調整した。混合溶媒としてSLとジメチルカーボネート(DMC)とを体積比1:1に混合させたものを用いた電解液を比較例1と、SLとジエチルカーボネート(DEC)とを体積比1:1に混合させたものを用いた電解液を比較例2と、さらにエチレンカーボネート(EC)とDECを体積比3:7に混合させたものを用いた電解液を比較例3と、ECとDECを体積比1:1に混合させたものを用いた電解液を比較例4とした。なお、上記これらの支持塩および有機溶媒は、すべて富山薬品工業製のものを使用した。

【0029】〈電解液の低温特性の評価〉上記実施例1～3および比較例1～4の電解液を10mlのサンプル缶に注入した状態で、-20℃、-30℃、-40℃の恒温槽にそれぞれ一昼夜以上放置し、電解液の状態を目視にて観察した。観察結果を下記表1に示す。

【0030】

【表1】

	混合溶媒	支持塩	-20°C	-30°C	-40°C
実施例1	SL+EMC (1:1)	LiBF ₄	液体	液体	液体
実施例2	SL+EMC (1:1)	LiPF ₆	液体	液体	液体
実施例3	SL+EMC (1:1)	LiBF ₄ +LiPF ₆	液体	液体	液体
比較例1	SL+DMC (1:1)	LiBF ₄	固体	固体	固体
比較例2	SL+DEC (1:1)	LiBF ₄	液体	液体	液体
比較例3	EC+DEC (3:7)	LiBF ₄	結晶析出	結晶析出	結晶析出
比較例4	EC+DEC (1:1)	LiBF ₄	固体	固体	固体

この結果が示すように、SLとEMCとの混合溶媒を用いた実施例1～3の電解液およびSLとDECとの混合溶媒を用いた比較例2の電解液以外の電解液は、-20°C以下で、凝固または結晶が析出することがわかった。したがって、これらの電解液を使用した二次電池は、-20°C以下の低温条件の下では放電不能となることが明らかになった。

【0031】これに対して、SLとEMCとの混合溶媒またはSLとDECとの混合溶媒を用いた電解液は、-40°Cでも液体として存在するため、これらの電解液を用いた二次電池は低温特性に優れることが明らかとなった。なお、SLとEMC混合溶媒を用いた電解液は、支持塩としてLiBF₄、LiPF₆をそれぞれ単独または併用して用いた場合でも、凝固せず、支持塩の種類が低温特性に影響を与えないものと推定される。

【0032】〈コイン型二次電池の作製〉低温特性の良好であった実施例1～3、比較例2の電解液および結晶が析出したが固体とはならなかった比較例3の電解液を用いて、実際にコイン型二次電池を作製した。以下にこの二次電池について説明する。負極は、次のように作製した。炭素材料である人造黒鉛(MCMB25-28：大阪ガス製)を活物質とし、まずこの人造黒鉛95重量部に結着剤としてポリフッ化ビニリデン5重量部を混合し、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の負極合剤を調整した。この負極合剤を負極集電体となる厚さ15μmの帯状銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機にて圧縮成形した。

【0033】正極は、次のようにして作製した。マンガ

ン酸リチウム(Li_{1.03}Mn_{1.97}O₄：本荘ケミカル製)を活物質とし、このマンガン酸リチウム90重量部に、導電材としてグラファイト7重量部および結着剤としてポリフッ化ビニリデン7重量部を混合し、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の正極合剤を調整した。この正極合剤を正極集電体となる厚さ20μmの帯状アルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥した後、ロールプレス機にて圧縮成形した。

【0034】次いで、正極は直径15mmφの円形状に、負極は直径18mmφの円形状に切り取り、この正極と負極との間に微孔性ポリエチレンフィルムからなる直径19mmφの円形セパレータを挟装させ、コイン型電池ケースに収めた。そして実施例1～3、比較例2、3の電解液をそれぞれ電池ケース内に注液した後、電池ケースを封缶し、コイン型二次電池を得た。

【0035】〈二次電池のサイクル特性の評価〉以上のように作製したコイン型二次電池に対して、25°Cの温度条件下、充放電サイクル試験を行い、これらのコイン型二次電池の放電容量を測定した。充放電サイクル試験は、1.0mA/cm²の定電流で充電終止電圧4.2Vに到達するまでの充電後1.0mA/cm²の定電流で放電終止電圧3.0Vに到達するまでの放電を1サイクルとし、50サイクルまで行った。この充放電サイクル試験の結果として、それぞれの二次電池の1サイクル目の放電容量(初期容量)および50サイクル目の放電容量を表2および図1に示す。

【0036】

【表2】

	混合溶媒	支持塩	放電容量 (mA h)	
			1サイクル目	50サイクル目
実施例 1	SL+EMC (1:1)	LiBF ₄	0. 693	0. 414
実施例 2	SL+EMC (1:1)	LiPF ₆	0. 630	0. 414
実施例 3	SL+EMC (1:1)	LiBF ₄ +LiPF ₆	0. 526	0. 410
比較例 2	SL+DEC (1:1)	LiBF ₄	0. 369	0. 180
比較例 3	EC+DEC (3:7)	LiBF ₄	0. 686	0. 333

この結果から、SLとEMCとの混合溶媒を用いた実施例1～3の電解液を使用した二次電池は、ECとDECとの混合溶媒（従来の一般的な混合溶媒）を用いた比較例3の電解液を使用した二次電池よりも、50サイクル目の放電容量において優っていることがわかる。なお、SLとDECとの混合溶媒を用いた比較例2の電解液を使用した二次電池は、他の電池と比較して、50サイクル目の放電容量が極端に小さく実用的な電池とならないことが明らかになった。

【0037】上記の低温特性に対する評価およびこのサイクル特性に対する評価を総合して判断すれば、低温特性およびサイクル特性の両方に優れた電池を構成することができるには、スルホラン（SL）を高誘電率溶媒として用い、エチルメチルカーボネート（EMC）を低粘性溶媒として用いた混合溶媒に、電解質としてリチウム塩を溶解させた非水電解液を使用した二次電池に限られ

ることが明確となった。

【0038】

【発明の効果】本発明は、炭素材料を活物質とする負極と、リチウム金属複合酸化物を活物質とする正極と、リチウム塩を電解質として有機溶媒に溶解させた非水電解液とを有する非水電解液二次電池であって、前記有機溶媒が、スルホランとエチルメチルカーボートとを含むことを特徴とするものである。この混合溶媒を使用することにより、本非水電解液二次電池は、低温特性、サイクル特性のいずれにおいても優れたものとなるという効果を有する。この効果により、本発明は、電気自動車に用いられ、苛酷な低温環境下に置かれる蓄電池の開発を一層促進させるものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例の電解液を使用した非水電解液二次電池の充放電サイクル試験結果を示す図

【図1】

